

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-167727
 (43)Date of publication of application : 23.06.1998

(51)Int.Cl. C01G 23/04
 B01J 13/00
 B01J 21/06
 B01J 35/02
 C03C 17/25

(21)Application number : 08-272689 (71)Applicant : MATSUMOTO SEIYAKU KOGYO KK
 ASAHI GLASS CO LTD
 (22)Date of filing : 15.10.1996 (72)Inventor : YAMADA RYOJI
 SUGIYAMA IWAKICHI
 SUZUKI HIROSHI

(30)Priority
 Priority number : 07279310 Priority date : 26.10.1995 Priority country : JP
 07320883 08.12.1995 JP
 08268899 09.10.1996 JP

(54) MODIFIED TITANIUM OXIDE SOL, PHOTOCATALYST COMPOSITION AND ITS FORMING AGENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a modified titanium oxide sol arbitrarily miscible or dispersible in an organic solvent or an organic solvent solution by treating aqueous titanium oxide sol with a compound having phase-transfer activity and to obtain a photocatalyst composition capable of developing excellent stain-proofing, deodorizing, antifogging and antibacterial properties and durability using the modified titanium oxide sol.

SOLUTION: The objective modified titanium oxide sol is produced by mixing an aqueous titanium oxide sol with a compound having phase-transfer activity. The compound having phase-transfer activity is preferably a soluble nonionic compound such as crown ethers, polyethylene glycols or cyclodextrins. An agent for forming a photocatalyst composition is produced by mixing the modified titanium oxide sol together with a precursor compound of a metal oxide (metal alkoxide, metal acetylacetone, etc.) in a common solvent and/or dispersing medium. The agent is applied to a substrate (e.g. glass), dried and heat-treated to obtain a film composed of a photocatalyst composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.10.2002
 [Date of sending the examiner's decision of rejection] 19.09.2006
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-167727

(43)公開日 平成10年(1998)6月23日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 1 G 23/04
B 0 1 J 13/00
21/06
35/02
C 0 3 C 17/25

識別記号

F I
C 0 1 G 23/04 Z
B 0 1 J 13/00 C
21/06 A
35/02 J
C 0 3 C 17/25 A

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全8頁)

(21)出願番号 特願平8-272689
(22)出願日 平成8年(1996)10月15日
(31)優先権主張番号 特願平7-279310
(32)優先日 平7(1995)10月26日
(33)優先権主張国 日本 (JP)
(31)優先権主張番号 特願平7-320883
(32)優先日 平7(1995)12月8日
(33)優先権主張国 日本 (JP)
(31)優先権主張番号 特願平8-268899
(32)優先日 平8(1996)10月9日
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000188939
松本製薬工業株式会社
千葉県市川市南八幡5丁目13番2号
(71)出願人 000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(72)発明者 山田 亮治
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内
(72)発明者 杉山 岩吉
千葉県習志野市秋津227-103
(72)発明者 鈴木 博
神奈川県横浜市西区西戸部町2-120
(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

(54)【発明の名称】 变性酸化チタンゾル、光触媒組成物及びその形成剤

(57)【要約】

【課題】有機溶媒又は有機溶媒の溶液等の中に任意の割合で安定に配合、分散できる变性酸化チタンゾル及び該变性酸化チタンゾルから形成される酸化チタン粒子を含有する光触媒組成物とその形成剤の提供。

【解決手段】水性酸化チタンゾルを相間移動活性を有する化合物で処理した变性酸化チタンゾルと該变性酸化チタンゾルから形成される酸化チタン粒子を含有する光触媒組成物とその形成剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】水性酸化チタンゾルを、相間移動活性を有する化合物で処理したことを特徴とする変性酸化チタンゾル。

【請求項2】相間移動活性を有する化合物が、可溶性の非イオン性化合物である請求項1の変性酸化チタンゾル。

【請求項3】請求項1又は2の変性酸化チタンゾルと、金属酸化物の前駆体化合物とを含有する光触媒組成物形成剤。

【請求項4】金属酸化物の前駆体化合物が、酸化チタンの前駆体化合物を含有する金属酸化物の前駆体化合物である請求項3の光触媒組成物形成剤。

【請求項5】前記金属酸化物の前駆体化合物が、金属アルコキシド、金属アセチルアセトネット、金属カルボキシレート及び金属キレートからなる群から選ばれる1種以上である請求項3又は4の光触媒組成物形成剤。

【請求項6】請求項1又は2の変性酸化チタンゾルから形成される酸化チタンを含有する光触媒組成物。

【請求項7】請求項3、4、5又は6の光触媒組成物形成剤を用いて形成されることを特徴とする光触媒組成物。

【請求項8】前記光触媒組成物の形態が膜状の形態である請求項6又は7の光触媒組成物。

【請求項9】ガラス基材上に、請求項6又は7の光触媒組成物が形成された光触媒組成物付きガラス物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は変性酸化チタンゾル、光触媒組成物及びその形成剤に関する。

【0002】

【従来の技術】酸化チタンは隠蔽性に優れた白色顔料として知られ、繊維、塗料等多くの産業分野に広く利用されている。また酸化チタン粒子は、一般的の半導体微粒子と同様、そのエネルギー-band構造に量子サイズ効果が見られる。

【0003】この量子サイズ効果によりもたらされる光吸収波長域の粒子径依存性と高い屈折率とから、粒径0.1 μm 以下の酸化チタン微粒子は可視光を透過させるが紫外線を遮断する性能を発現する。かかる性能は、透明性、美観、外観を損なうことなく、紫外線による悪影響を防止し、紫外線を和らげる効果的な手段として知られ、樹脂、繊維、塗料、食品、農業、化粧品等様々な分野に広く利用されている。

【0004】一方酸化チタンは、光触媒として利用できることも知られている[Nature 237, 37 (1972)]。酸化チタンのような半導体微粒子が禁制帶ギャップを超えるエネルギーの光を吸収すると、電子-正孔対が励起子を作る。この励起子がその構造緩和の過程で電荷移動や表面捕捉反応を起すと、それぞれ還元

反応・酸化反応を進行させ、光エネルギーと化学エネルギーの変換が行われる。かかる半導体を用いた光触媒反応は、太陽エネルギーから直接燃料を作る方法として注目されたが、最近は環境浄化への応用を目指す動き〔化学と工業48, 167 (1995)〕を強めている。

【0005】酸化チタンはそれ自体無害であるうえ、その光触媒反応においては光源に太陽光が利用でき、固体表面で強い酸化力を発現して多くの有機物をその最終状態にまで酸化させる。それゆえ、防汚、防臭、抗菌又は有害物の無毒化といった、環境浄化の目的にも有効に機能すると考えられ、これまでにも種々の具体的提案がなされている。また、本来親水性である酸化チタンのクリーンな表面を防汚効果によって常に露出させることになる〔日本化学会誌8 (1986)〕から、親水性が維持され、防疊性発現にも寄与することが知られている。

【0006】例えば酸化チタン粒子を水中に分散させた系で、トリクロロエチレンが二酸化炭素や塩素イオン等に分解されることが報告されている〔J. Catal. 82, 404 (1983)〕。しかしこのような系では分散された酸化チタンの分離、回収が困難なため、工業的利用には進展していない。

【0007】酸化チタンを固定化させる手法も種々提案されている。例えば水中に解膠させた酸化チタンゾルを基板上に施し、乾燥後、500°C程度で熱処理して調製した酸化チタン被膜は、高い触媒活性を持つ粒子と同等の触媒効果を発現したことが報告されている〔Chem. Lett., 723 (1994)、特開平6-278241〕。しかしこのようにして形成された酸化チタン被膜は、一時的に膜状形態を持つが、脆く、容易に破壊されて触媒効果を失う欠点があった。

【0008】またシリカゲルに酸化チタン粒子を担持させる試みもなされている〔Bull. Chem. Soc. Jpn. 61, 359 (1988)、J. Ceram. Soc. Jpn. 102, 702 (1994)〕が、実質的に触媒濃度を下げてしまい、実用的ではなかった。

【0009】さらに、酸化チタン粒子を加えたり、あるいは釉薬で酸化チタン粒子を固定する等の方法で製造された抗菌タイルも提案されている〔国際公開WO94/11092〕。しかしこのようない方法も、触媒粒子の表面を広く遮蔽してしまうことから触媒活性は低く、実用的ではなかった。

【0010】この活性の低さを補うため、さらに銀イオン等を担持させて抗菌性を改良した衛生陶器の提案〔日経マテリアルズ&テクノロジー (144) 57 (1994)、工業材料43, 96 (1995)〕もなされたが、防汚性は乏しいものであった。

【0011】一方、ゾル・ゲル法による金属酸化物膜の形成方法を用い、基板上に酸化チタンの被膜を設ける試みもなされている。例えば酸化チタンをコートした石英

板や石英管を用い、水中のトリクロロエチレンを分解できることが報告されている〔特開平7-100378、水環境学会誌17, 324(1994)〕。しかしこれらの酸化チタンコート層は、製膜工程を数回～20回程繰返して初めて光触媒活性を発現できるもので、工業的な利用はほとんど行われていない。

【0012】さらに微細粒子を重ねた形状で被膜形成できるCVD膜〔J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 81, 3117(1985)〕を用い、粒子同等の高い触媒活性を発現しようとした試み〔J. Photochem. Photobiol. A, 50, 283(1989)〕や、たばこのヤニを光分解したとする発表〔日刊工業新聞1995年1月5日〕もなされたが、ゾル・ゲル法膜と同様、厚膜にして初めて触媒活性が発現される〔光触媒反応の最近の展開、12(1994)〕もので、工業的利用は困難なものであった。

【0013】このように、無尽蔵な太陽光を利用して環境浄化の働きを発揮しうる酸化チタンではあるが、その工業的利用はあまり進んでいない。

【0014】酸化チタンは通常、大きく分けてアナターゼ型とルチル型の2つの結晶相を持ち、両相ともに光触媒活性を示すことが知られている。一般にはアナターゼ型の方が高い効果を持つものと考えられてはいるが、活性化の因子は結晶系以外にも多く、一概には決められない。

【0015】酸化チタンのような半導体微粒子のエネルギーバンド構造には量子サイズ効果が見られ、その光吸收波長域は粒子径にも依存する。かかる酸化チタン粒子の種々の特性を目的通り効率良く引出すためには、調製された粒子を一つ一つの状態に分散させる技術と、分散状態を保持又は固定させる技術が重要となる。

【0016】光触媒向けとして市販されている酸化チタン粒子は、粒径、活性表面等を制御して高い触媒活性を発現できた。しかし上述のように有効な固定化方法が見出せない状況にあった。

【0017】ところで、一般に微粒子は、複数の粒子が強力に凝集した二次粒子を形成するため、一つ一つの一次粒子にまで分散させるのは非常に困難である。一方、酸化チタン微粒子の場合は、酸やアルカリの作用の下で容易に解離し、ミクロに分散された水性ゾルの得られることが公知である。しかし、かかる水性酸化チタンゾルは、pH3以下又はpH10以上の領域でのみ安定であることから、塗料、化粧品、樹脂等への配合は困難なものであった。

【0018】特公平7-33255には、中性域でも安定な水性酸化チタンゾルが開示されている。これは、ポリビニルアルコール等で粒子を被覆した後、酸性物質を透析するなどして除去したもので、水溶性樹脂等に配合できることと記載されている。しかし、水溶性樹脂は産業上

特異な材料で用途は限定されており、広範な用途に応用できる一般の樹脂や溶剤系塗料等へは、応用できない欠点があった。

【0019】有機溶剤と混合可能であるとされる水性酸化チタンゾルも提案されている。例えば特開昭62-283817、特開平7-232925等には、特定物性領域のゾルに特殊な処理を施すことにより、有機溶剤と混合できる水性ゾルの得られることが記載されている。しかし、これらも適用できる溶剤の種類や添加量が限られるうえ、適用可能な溶剤であっても、それが樹脂の溶液や溶剤系塗料等の形態である場合には、配合できない欠点があった。

【0020】一方、ガラス等の基板上にゾル・ゲル法やスパッタリング等で酸化チタン膜を設けると、通常アナターゼ型相が得られる。これらのアナターゼ型の酸化チタン膜のUVスペクトルを観察すると、400nm近傍の光とはほとんど相互作用を持たないことが報告されている〔J. Mater. Sci. 23, 2259(1988)、Bull. Chem. Soc. Jpn. 67, 843(1994)〕。したがって太陽光からは励起に必要なエネルギーは得られず、触媒活性はほとんど見られなかった。

【0021】ゾル・ゲル法で得られたアナターゼ型を1000°Cで焼成すると、ルチル型相に転移する〔J. Mater. Sci. 28, 2353(1993)〕。また、チタンアルコキシドとジエタノールアミンのアルコール溶液から調製されたゾルを用い、650°Cで焼成してもルチル型相が得られる〔溶融塩31, 158(1988)〕。

【0022】これらのルチル型は白濁状を呈するものの、400nm近傍の光と強い相互作用を持つことから太陽光下でも強い活性を発現するものと期待されたが、実際はこれらの膜もほとんど触媒効果を発現しなかった。これは、ルチル型膜が触媒活性の小さい(110)面に配向するためと考えられている〔化学工業 1988, 482、Chem. Lett., 1994, 855〕。

【0023】このように、従来の酸化チタンゾルを用いたゾル・ゲル法による固定化方法においては、アナターゼ型では太陽光を吸収せず、ルチル型では活性を持たないうえに白濁してしまうといった課題があった。したがって、従来はかかる酸化チタン膜を太陽光下で有効に利用できなかった。

【0024】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、有機溶媒又は有機溶媒の溶液等の中に任意の割合で安定に配合、分散できる変性酸化チタンゾルの提供を目的とする。本発明は、また、優れた防汚、防臭、防曇、抗菌性と、耐久性を発現する光触媒組成物の提供を目的とする。本発明は、また、酸化チタン粒子の固定化が容易にでき、実用

的な光触媒組成物を製造できる光触媒組成物形成剤の提供を目的とする。

【0025】

【課題を解決するための手段】本発明は、水性酸化チタンゾルを、相間移動活性を有する化合物で処理したことを特徴とする変性酸化チタンゾルを提供する。

【0026】一般に微細な粒子からなる粉体は複数粒子の凝結した集合体となるため、無駄にする表面特性も多く、取扱も困難であった。酸化チタン粒子も同様ではあるが、これは特定の助剤のもとで解膠され、安定な酸化チタンゾルを形成することが知られていた。また、広く市販もされており、容易に入手可能であった。しかしこれらの酸化チタンゾルは、水を分散媒とした水性の酸化チタンゾルであり、有機溶剤等が存在すると、容易に凝集し、壊れてしまうものであった。

【0027】本発明者らは、かかる水性酸化チタンゾルを任意の割合で有機溶媒に混合できる手法を確立した。すなわち本発明の変性酸化チタンゾルは、水性酸化チタンゾルと、相間移動活性を持つ化合物とを混合、攪拌して製造される。

【0028】かかる変性酸化チタンゾルは、有機溶媒中であっても凝集せず、安定に存在する。金属酸化物の前駆体化合物の、溶液及び/又は分散液中にあっても同様で、粒子の凝集や前駆体化合物のゲル化等を起さず、長期に安定に存在する。

【0029】本発明に使用できる水性酸化チタンゾルとしては、水を分散媒とし、その中に酸化チタン粒子が解膠されたゾルが挙げられる。酸化チタン粒子としては、アナターゼ、ルチル等の結晶質、又は非晶質ともに使用できる。かかるゾルの調製は公知であり、容易に製造できる。例えば、硫酸チタンや塩化チタンの水溶液を加熱加水分解して生成したメタチタン酸をアンモニア水で中和し、析出した含水酸化チタンを沪別、洗浄、脱水させると酸化チタン粒子の凝集物が得られる。この凝集物を、硝酸、塩酸、又はアンモニア等の作用の下に解膠させると、水性酸化チタンゾルが得られる。

【0030】本発明においては、かかる酸やアルカリを使用せず、凝集物を強力なずり応力の下で水中に分散させたゾルをも用いる。さらに水性酸化チタンゾルは、チタニアゾルとして市販もされており、容易に入手できる。

【0031】水性酸化チタンゾルはまた、市販の酸化チタン粒子を酸やアルカリの作用の下に解膠したり、強力なずり応力の下に水中に分散させることによっても調製でき、そのようにして調製されたゾルも用いる。

【0032】水性酸化チタンゾルは、平均粒径が1～300nmの酸化チタン粒子が分散されてなる水性酸化チタンゾルであることが好ましい。該酸化チタン粒子は光触媒組成物を構成する。平均粒径が1nmより小さいと相互作用を持つ光の波長域が小さくなり、太陽光エネルギー

では活性を持たなくなる。300nmよりも大きいと高い活性を得にくくなる。特に、1～100nmであることが好ましい。なお、本発明における平均粒径とは、一次粒子と凝集粒子との混合物の平均粒径の意である。

【0033】相間移動活性を有する化合物としては、公知のものが使用でき、例えば、「相間移動触媒」(W. P. Weberら)等に記載されている。本発明において「相間移動活性を有する化合物」とは、異なる第1の相と第2相との界面に第3の相を形成し、第1の相、第2の相、第3の相を相互に溶解及び/又は可溶化する化合物と定義される。

【0034】具体的には、クラウンエーテル類、第四級アンモニウム化合物類、第四級ホスホニウム化合物類、シクロデキストリン類、又は、ポリエチレングリコール類やポリプロピレングリコール類等のポリアルキレングリコール類が好ましく挙げられる。

【0035】相間移動活性を有する化合物としては、処理された水性酸化チタンゾルが、より長期間安定な分散性を発現できることから、可溶性で非イオン性化合物であることが好ましい。特に、クラウンエーテル類、ポリエチレングリコール類、シクロデキストリン類が好ましい。

【0036】かかる相間移動活性を有する化合物で水性酸化チタンゾルを処理し、調製された前記変性酸化チタンゾルは、粒子の分散状態が広範囲の環境下でより安定になる。

【0037】変性酸化チタンゾルは、水性酸化チタンゾルと相間移動活性を有する化合物と混合・攪拌して得られる。特に、水性酸化チタンゾルを攪拌しながら相間移動活性を有する化合物を徐々に加えることが好ましい。これは、水性酸化チタンゾルの良好な分散性を保持したまま変性できるからである。

【0038】本発明の変性酸化チタンゾルは、実用上は、バインダーの溶媒又は分散液、あるいはバインダー前駆体の溶媒又は分散媒（これらをまとめて単に、バインダー用溶媒という）に混合されて用いられる。バインダー用溶媒としては、有機溶媒が好ましい。これは、有機溶媒が、多くの金属酸化物の前駆体化合物の溶媒として用いられているからである。従来の酸化チタンゾルを、有機系のバインダー用溶媒に添加すると、粒子の凝集と、バインダーのゲル化が起きたが、本発明の変性酸化チタンゾルを用いることにより、これらの凝集やゲル化を回避できる。

【0039】本発明における相間移動活性を有する化合物は、バインダー用溶媒として有機溶媒が好ましいことから、やはり有機溶媒に可溶であることが好ましい。特にアルコール可溶であるものは、多くの有機溶媒の下で安定であることからより好ましい。

【0040】相間移動活性を有する化合物として、例えば、ポリアルキレングリコール類である、ジエチレング

リコールやトリエチレングリコール等の低分子量体を用いる場合、有機溶媒と混合後しばらくは安定であるが、数日を経て沈殿を生じたり、ゲル化してしまうことが多い。

【0041】したがって、相間移動活性を有する化合物としてポリエチレングリコールを使用する場合は、有機溶媒の中にあっても安定した分散状態を保持できることから、分子量は平均して300以上が好ましい。

【0042】一方、平均分子量6000程度のものや8000程度のもの又はそれを超えるものといった高分子量体のポリエチレングリコールも使用できる。

【0043】しかし、これらの場合は、有機溶媒等を一度に混合してしまうと分離し、沈殿してしまうことが多く見られる。したがって平均分子量は5000以下が好ましい。

【0044】こうして得られた変性酸化チタンゾルは、メタノール、エタノール、プロパンノール等の低級アルコールにも、任意の割合で容易に混合でき、安定な分散液が調製できる。

【0045】さらにはヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル等のグリコール誘導体類、アセトン、メチルエチルケトン、アセトフェノン等のケトン類、酢酸エチル、安息香酸メチル等のエステル類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、ジメチルアミン、トリエタノールアミン等のアミン類、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素等のハロゲン化合物類、その他、酸類、アルカリ類、ジアセトンアルコール、ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホン、ニトロベンゼン等が分散媒として例示でき、これらの1種以上を分散媒として用いられる。

【0046】このように、前記変性酸化チタンゾルは、種々な樹脂の有機溶液や溶剤系塗料等に容易に配合でき、安定な分散液を形成できる。

【0047】本発明は、また、水性酸化チタンゾルを相間移動活性を有する化合物で処理した変性酸化チタンゾルから形成される酸化チタンを含有する光触媒組成物及びその形成剤を提供する。

【0048】本発明の光触媒組成物は、変性酸化チタンゾルから形成される酸化チタン粒子（第1成分）と、金属酸化物の前駆体化合物から形成される金属酸化物（第2成分）とから構成されることが好ましい。こうした構成とすることで、高い触媒活性と優れた形態保持性が得られる。

【0049】本発明の光触媒組成物は、触媒活性の高い第1成分を、第2成分で固定したもので、相互に補完しあって、高い触媒活性と形態安定性、耐久性を発現する。

【0050】本発明において「組成物」とは、第1成分と第2成分とから構成されるものであればその形態は特に限定されない。

【0051】光触媒の作用部位は前述の如く表面であることから、粒子状態が最も効果的であるが、反応の場のみならず反応後の取扱も含め、粒子の取扱は困難である。一方、バルクなブロック形態では表面の利用効率が低い。したがって成形加工性、取扱性、利用効率等の点から、膜の形態であるのが最も有効である。

【0052】膜状の形態をとる場合、その膜厚は薄いほど利用効率は高いが、成形性の観点から、膜厚は5nm以上であることが好ましい。また厚くしても利用効率のさらなる向上は望めないことから、膜厚は100μm以下であることが好ましい。

【0053】第1成分の酸化チタン粒子は、太陽光等からの光を吸収して励起され、光触媒活性を発現する。第1成分の酸化チタン粒子は、ほぼ一次粒子の形状で存在し、高い触媒効果を実現している。

【0054】第1成分の酸化チタン粒子は、高い光触媒効果を発現できることから結晶性であることが好ましい。特に、酸化チタン粒子の60%以上がアナターゼ型であることが好ましい。

【0055】第1成分の酸化チタン粒子中には、40%を超えない範囲でルチル型結晶を含有し得る。ルチル型結晶は、アナターゼ型より低いエネルギーの光でも励起されることから、ルチル相に形成された励起子がアナターゼ相に作用し、本発明の光触媒組成物をより高活性にできるものと期待される。

【0056】第2成分の金属酸化物は、少なくとも酸化チタンを含有してなることが好ましい。これは、第1成分の酸化チタン粒子を固定して形態を保持するバインダーの働きを担うとともに、光触媒効果の発現にも寄与するからである。

【0057】第2成分の金属酸化物中の酸化チタンの含有量は、第1成分の酸化チタン粒子含有量にも依存するが、高い触媒活性を発現できることから20重量%以上であることが好ましい。

【0058】通常、第2成分における酸化チタンは、ゾル・ゲル法で形成された薄膜同様、ほとんど触媒作用を持たないものと考えられる。しかし本発明においては、ミクロに分散された第1成分の酸化チタン粒子に吸収された光エネルギーの一部が第2成分の酸化チタンに伝達され、これが励起エネルギーとなって触媒活性を発現させているものと判断される。

【0059】酸化チタン以外の酸化物としては、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化銀、酸化ケイ素、酸化ジル

コニウム、酸化スズ、酸化セリウム、酸化タングステン、酸化鉄、酸化銅、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム等が挙げられる。

【0060】本発明の金属酸化物を形成するための前駆体化合物としては、最終的に金属酸化物となる化合物であれば限定されない。取扱が容易であることから、金属アルコキシド、金属アセチルアセトネート、金属カルボキシレート及び金属キレートからなる群から選ばれる1種以上が好ましい。

【0061】本発明の光触媒組成物を構成する第1成分の酸化チタン粒子の平均粒径は、1~300nmであることが好ましい。1nmより小さいと相互作用を持つ光の波長域が小さくなり、太陽光エネルギーでは活性を持たなくなる。一方、300nmよりも大きいと、強靭な光触媒組成物の成形体が得にくくなる。

【0062】第1成分の酸化チタン粒子の含有量は、光触媒組成物に対し0.5~75重量%であることが好ましい。0.5重量%以上で限られた光エネルギーを有效地に取込むことができ、75重量%以下で粒子が強力に固定され、高い光活性と耐久性がともに実現される。

【0063】第2成分の金属酸化物の含有量は、優れた形態保持性が得られることから、光触媒組成物に対し25重量%以上であることが好ましい。

【0064】本発明の変性酸化チタンゾルと金属酸化物の前駆体化合物とを含有する光触媒組成物形成剤（以下、本発明の光触媒組成物形成剤という）を用いることで本発明の光触媒組成物を形成できる。

【0065】本発明の変性酸化チタンゾルと金属酸化物の前駆体化合物とを、共通の溶媒及び／又は共通の分散媒に混合して用いることが有効である。溶媒及び／又は分散媒には、有機溶剤を使用できる。金属酸化物の前駆体化合物の多くは、有機溶剤に容易に溶解及び／又は分散される。また、金属酸化物の前駆体化合物の有機溶液及び／又は分散液には、変性酸化チタンゾルを安定に混合させうる。

【0066】こうして得られた本発明の光触媒組成物形成剤を基板上に塗布し、乾燥させ、熱処理すること等により、本発明の光触媒組成物からなる膜を形成できる。塗布方法としては、スプレーコート、ディップコート、スピンドルコート、スクリーン印刷、フレキソ印刷などが挙げられる。

【0067】本発明の光触媒組成物形成剤を用いると薄膜成形が容易となり、得られる薄膜の触媒活性も高い。また、透明膜又は半透明膜も容易に成形できるため、光エネルギーを有効に取込むことができる。

【0068】第1成分の酸化チタン粒子の平均粒径、第2成分の金属酸化物の組成や屈折率と、製膜プロセス等を制御して、平均粒径を100nm以下に保持することにより透明膜を調製できる。かかる透明膜は、透明材料からなる基体にも適用でき、基体の持つ外観、表情を損

なうことなく、新たな機能を付与できる。透明材料からなる基体としては、ガラスが好適である。

【0069】本発明の光触媒組成物は、多くの有機物をその最終段階にまで酸化し、抗菌、防汚、防臭、防疊性等を発現する。膜状に成形された本発明の光触媒組成物は、種々の形状の基体に適用できることから、さまざまな製品に抗菌、防汚、防臭、防疊性等を付与できる。

【0070】本発明の光触媒組成物を表面に施したガラス、セラミックス、タイル、セメント、コンクリート等は、窓、鏡、壁、屋根、床、天井、内装材等に用いられる。汚れの付着や藻の発生を防止できることから、ソーラー電池、ソーラー温水器の受光面に用いるのも効果的である。さらにガラスピーブル、バルーン等の表面に施し、水中、水面に設置して、水の浄化等に用いるのも有効である。

【0071】

【作用】本発明の変性酸化チタンゾルは、有機溶媒中でも長期に安定な分散状態を保持できる。

【0072】水性酸化チタンゾルが有機溶媒中に分散できないのは粒子の分散性の問題ではなく、水和したチタンヒドロニウムイオン及びその近傍の水が形成していた構造が、相転換の際、接近してきた有機溶媒で破壊されるためによると判断された。

【0073】したがって、かかる構造を環境の変化にも耐えうるように補強できれば、有機溶媒中には安定な分散状態を保持できるものと期待された。

【0074】かかる補強剤としては上述の相間移動活性を有する化合物が特に有効であった。すなわち本発明において用いる相間移動活性を有する化合物は、チタンヒドロニウムイオンの水和水及び／又はその近傍の水周辺にあって、これらが形成する構造を補強する作用を担っている。さらに近接する有機溶媒に対しては、その形態等を変化させて攻撃力を和らげるよう作用し、前記の構造を維持させる働きを担う。

【0075】本発明の光触媒組成物は、太陽光等の一般住環境下で得られる光エネルギーもって励起され、高い触媒活性を示す。光エネルギー源としては、一般的の室内照明灯である蛍光灯の発する光においても有効である。さらにブラックライト、フィラメントランプ、キセノンランプ、水銀灯からの光等に対しても有効である。

【0076】本発明の光触媒組成物は、光エネルギーの吸込みと触媒活性作用を機能的に結び付け、高効率の光触媒作用を発現している。

【0077】触媒がその機能を発現するためには、a)光エネルギーを吸込み、b)吸込みしたエネルギーで励起子を形成する、c)励起子は反応の場に移動してその触媒機能を発現する、といった経路を経る。酸化チタンは現在最も実用的で優れた光触媒であると考えられている。

【0078】しかもバンドギャップに相当するエネルギーを持つ光の波長が400nm前後であることから、酸化

チタン微粒子は、太陽光からも充分な励起エネルギーを吸収し、形成された励起子が表面に移動して触媒作用を発現する。

【0079】本発明の光触媒組成物を構成する第1成分である酸化チタン粒子は、酸化チタン粒子の持つ光活性を損なうことなく固定化されたもので、かかる作用を担い、きわめて高い触媒効果を発揮する。

【0080】一方、本発明の光触媒組成物を構成する第2成分である金属酸化物は、第1成分である酸化チタン粒子を利用しようとする位置、形態に固定する作用を担っている。しかも第2成分中の酸化チタンは、従来有効にその触媒活性を引出せなかつた薄膜形状にあっても、高活性を発現する。

【0081】これは、第1成分の酸化チタン粒子が薄膜中の第2成分の酸化チタンと相互作用し、活性化させたためと判断される。すなわち前記の経路c)における励起子は、粒子/膜界面に移動して膜中の第2成分の酸化チタンに作用し、新たな励起子を形成する。かかる励起子が膜表面に移動し、高い触媒効果を発現する。

【0082】

【実施例】以下の例において、例1~8は実施例、例9~12は比較例に相当する。

【0083】[例1] 平均粒径7 nm (カタログ値) のアナターゼ型酸化チタンを30重量%含有する市販の水性酸化チタンゾル (該ゾルを用いて成膜したときの膜中の酸化チタン粒子の平均粒径の実測値は20~30 nm) 200重量部を500mlのフラスコに取り、攪拌しながら、平均分子量600であるポリエチレングリコール100重量部を加えて混合した。このとき液温は49°Cまで上昇した。15分間攪拌を続けて液温32°Cとなつた後取り出し、乳白色の変性酸化チタンゾル (a)を得た。(a)は、室温で6ヶ月放置後も安定であった。また、ゾル (a) を用いて成膜したときの膜中の酸化チタン粒子の平均粒径は20~30 nmであった。また、(a)の100重量部に100重量部のエタノールを混合して調製した分散液も、室温で6ヶ月放置したが、何ら変化は観察されなかつた。

【0084】[例2] チタンブトキシド340重量部、アセチルアセトン200重量部、ヘキシレングリコール264重量部を混合攪拌して調製した溶液にエタノールを加え、淡褐色透明な酸化チタンの前駆体 (キレート) 溶液 (A)を得た。(A)の酸化チタン換算濃度は8重量%であった。

【0085】この(A)の50重量部と例1の(a)20重量部を混合攪拌して酸化チタン膜形成剤 (1)を得た。(1)は、室温で6ヶ月放置しても何ら変化は観察されず、安定であった。

【0086】この(1)を市販のフロートガラスにスピノートして120°Cで乾燥後、500°Cで10分間焼成すると、ゾル (a) から形成された酸化チタン粒子

(平均粒径は30~40 nm)と、(A)から形成された酸化チタンバインダーとが、均質に配置された、透明酸化チタン膜付きガラスが得られた。

【0087】[例3] 酸化チタン濃度15%で、500°C焼成でアナターゼ型に変換できる市販の酸化チタンゾル (酸化チタン粒子の平均粒径: 10 nm) 100重量部にβ-シクロデキストリン40重量部を加えて混合攪拌し、乳白色の変性酸化チタンゾル (b)を得た。

【0088】統いて例2における(a)の20重量部の代りに(b)の40重量部を用いたことを除き例2と同様にして、酸化チタン膜形成剤 (2)を得た。(2)は、室温で6ヶ月放置しても何ら変化は観察されず、安定であった。この(2)を市販のフロートガラスにスピノートし、例2と同様にして透明酸化チタン膜付きガラスを得た。

【0089】[例4] チタンイソプロポキシド284重量部、アセチルアセトン130重量部、ヘキシレングリコール1000重量部を混合攪拌して調製した溶液にさらにヘキシレングリコールを加え、淡褐色透明な酸化チタンの前駆体溶液 (B)を得た。(B)の酸化チタン換算濃度は5重量%であった。次に(B)の100重量部と(b)の26重量部を混合攪拌して酸化チタン膜形成剤 (3)を得た。この(3)を市販のフロートガラスにフレキソ印刷でコートし、120°Cで乾燥後、500°Cで10分間焼成して、透明酸化チタン膜付きガラスを得た。

【0090】[例5] 平均粒径24 nmでアナターゼ型である市販の超微粒子酸化チタン40重量部と蒸留水200重量部をボールミルに取り、80時間強力に攪拌し解膠処理した後メッシュを通して水性酸化チタンゾルを得た。このゾル100重量部にPEG400の40重量部を加えて混合攪拌し、乳白色の変性酸化チタンゾル (c)を得た。次に(B)の100重量部と(c)の45重量部を混合攪拌して酸化チタン膜形成剤 (4)を得た。例4における(3)を(4)に代えたことを除き例4と同様にして、透明酸化チタン膜付きガラスを得た。

【0091】[例6] 例5における平均粒径24 nmでアナターゼ型である市販の超微粒子酸化チタン40重量部の代りに、平均粒径26 nmでアナターゼ型である市販の超微粒子酸化チタン30重量部と平均粒径40 nmでルチル型である市販の超微粒子酸化チタン10重量部とを用いて変性酸化チタンゾル (d)を得た。(c)に代えて(d)を用いた以外は、例5と同様にして透明酸化チタン膜付きガラスを得た。

【0092】[例7] チタンイソプロポキシド284重量部、テトラエトキシシラン31重量部、アセチルアセトン200重量部、ヘキシレングリコール300重量部を混合攪拌して調製した溶液にエタノールを加え、淡褐色透明な酸化チタンを含有する金属酸化物の前駆体溶液 (C)を得た。(C)の金属酸化物換算濃度は10重量

%であった。次に(C)の50重量部と(b)の50重量部を混合攪拌して酸化チタン膜形成剤(5)を得た。例2における(1)を(5)に代えたことを除き例2と同様にして、透明酸化チタン膜付きガラスを得た。

【0093】[例8]例5における平均粒径24nmでアナターゼ型である市販の超微粒子酸化チタンの代りに、平均粒径40nmでルチル型である市販の超微粒子酸化チタンを用いて変性酸化チタンゾル(e)を得た。(c)に代えて(e)を用いた以外は、例5と同様にして透明酸化チタン膜付きガラスを得た。

【0094】[例9]例2における(a)の20重量部の代わりに、例3における市販の酸化チタンゾルの28重量部をそのまま用いたことを除き、例2と同様にして酸化チタン膜形成剤(7)の調製を試みた。しかし、攪拌を止めると白い析出物が沈殿し、さらに室温に1日放置したらゲル化してしまった。

【0095】[例10]例2における酸化チタン膜形成剤として、(A)のみをそのまま使用したことを除き、例2と同様にして透明酸化チタン膜付きガラスを得た。

【0096】[例11]例10におけるスピンドルコートと乾燥とからなる工程を3回繰返して行い膜厚を厚くしたことを見除き、例10と同様にして透明酸化チタン膜付きガラスを得た。

【0097】[例12]膜を付けない市販のフロートガ

ラスを用意した。

【0098】以上の例2~8及び10~12のガラスについて、汚染物除去率と水の接触角を測定した。結果を表1に示す。なお、汚染物除去率は、市販水溶性染料の5%エタノール溶液でマーク後、10時~16時の間太陽光下に暴露し、次式で求めた。

【0099】汚染物除去率(%) = $100 \times (\Delta E_1 - \Delta E_2) / \Delta E_1$ 、ここで、 ΔE_1 は汚染物マークガラスの膜付きガラスに対する色差、 ΔE_2 は汚染物マークガラスを6時間太陽光下に暴露した後の膜付きガラスに対する色差を示す。

【0100】水の接触角は、1ヶ月間室温に放置した試験片にブラックライトを1時間照射後、協和界面化学(株)製の接触角メーターで測定した。

【0101】表1より明らかなように、本発明の光触媒組成物からなる膜付きガラスは高い汚染物除去率と親水性表面を有していた。また以上の評価とは別に、防臭性、防曇性、抗菌性、基材への密着性、強度、耐久性についても評価した結果、例2~8のガラスは、いずれの性能も実用上問題ない充分な性能を有することが確認された。

【0102】

【表1】

	膜厚(μm)	汚染物除去率(%)	水の接触角(度)
例 2	0.1	102	≈0
例 3	0.05	100	≈0
例 4	0.16	100	≈0
例 5	0.11	98	≈0
例 6	0.12	104	≈0
例 7	0.07	101	≈0
例 8	0.1	44.4	3.5
例 10	0.07	9.1	60
例 11	0.18	19.6	28
例 12	—	7.3	31

【0103】

【発明の効果】発明の変性酸化チタンゾルは、有機溶媒と任意の割合で混合できることから、樹脂の有機溶媒や分散媒にも任意の割合で分散できる。

【0104】本発明の変性酸化チタンゾルを用いることにより、種々の樹脂のフィルム、シート、繊維、又は、種々の塗料、コート剤、化粧品等に、酸化チタン粒子を均質に添加でき、光の遮蔽と透過の制御、紫外線カット、光活性等といった機能を、有効に付与できる。

【0105】さらに本発明の変性酸化チタンゾルは、金属酸化物の膜形成能を有する溶液又は分散液に配合でき

る。

【0106】また、本発明の光触媒組成物形成剤を用いると、酸化チタン粒子の固定化が容易にでき、実用的な光触媒組成物を製造できる。また、透明膜の製造が容易であり、種々の形状への加工も可能である。さらに得られる組成物の基材への密着性も高く、強度、耐久性等にも優れる。

【0107】また、本発明の光触媒組成物は、太陽光や室内照明光の下で、優れた防汚、防臭、防曇、抗菌性及び耐久性を有する。